

# Diffraction des neutrons et des rayons X

**Laurent Cormier**



**Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés  
Université Pierre et Marie Curie – CNRS  
Paris, France**

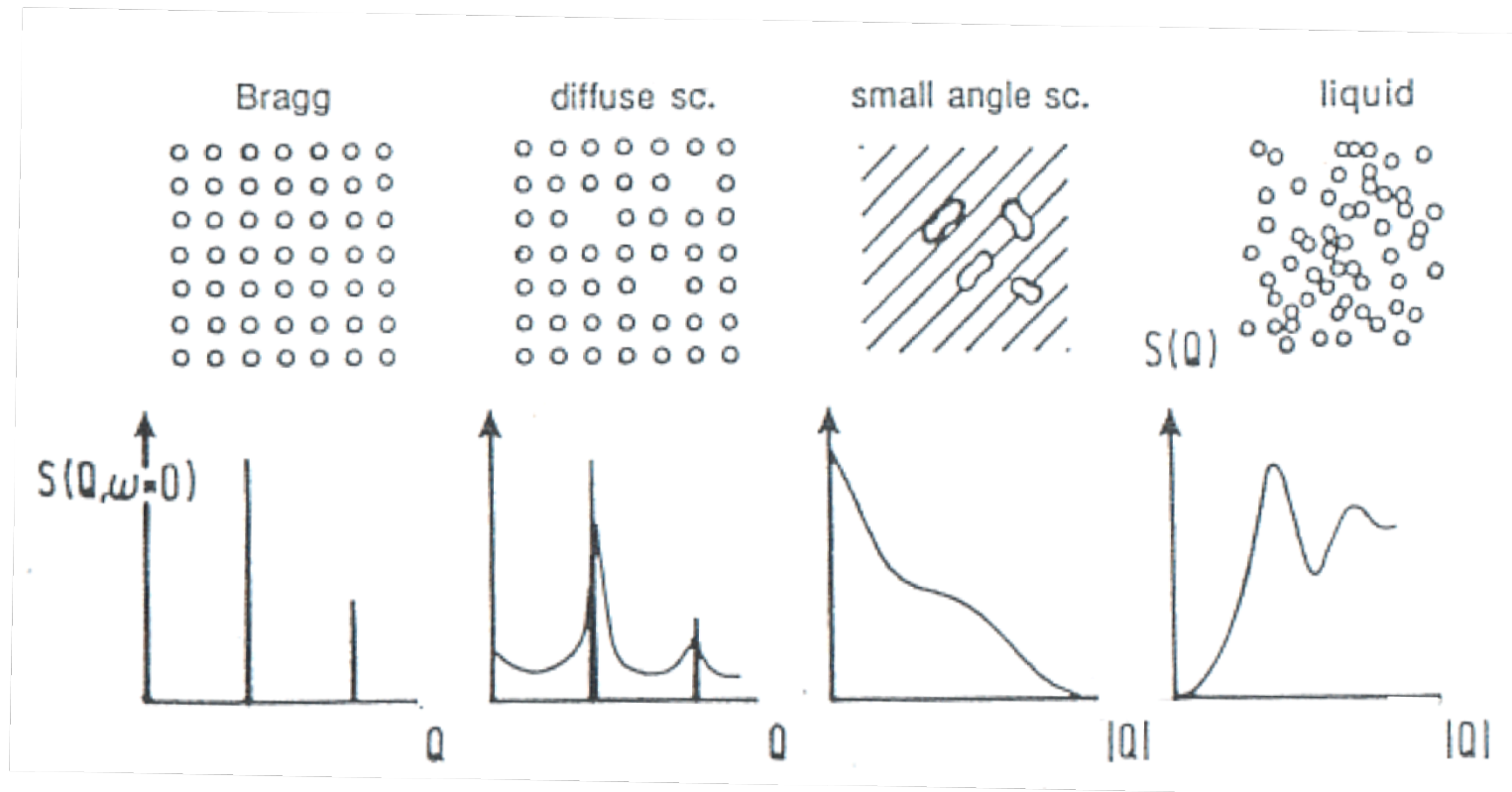
# Diffusion - Diffraction

Diffraction

Diffusion  
diffuse

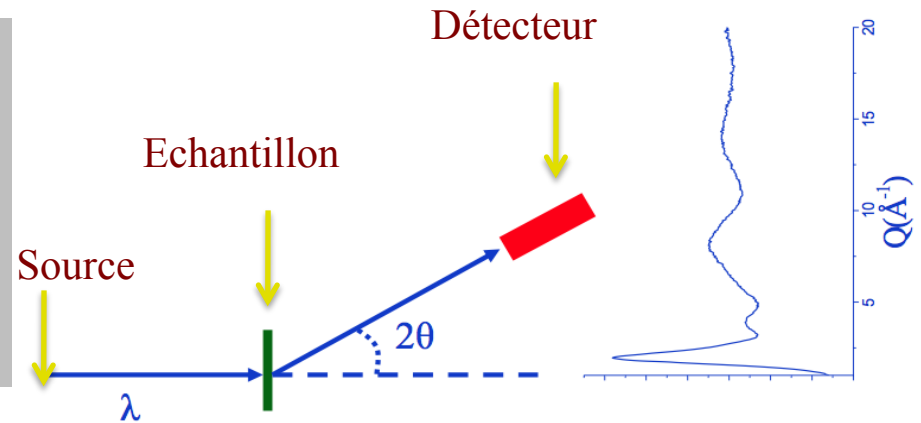
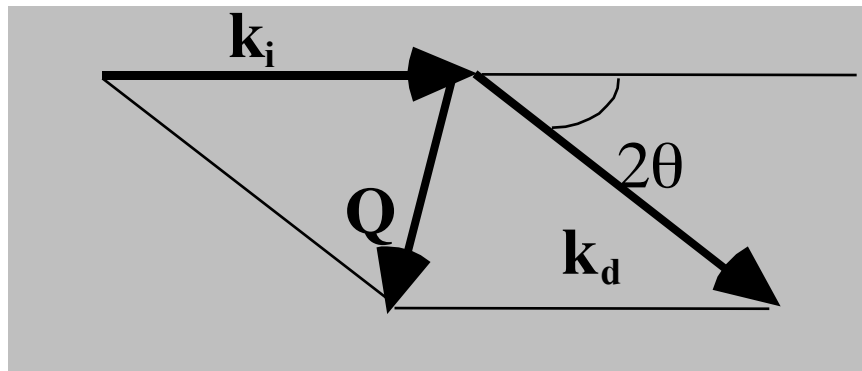
Diffusion aux  
petits angles

Diffusion  
diffraction



En anglais => Diffraction  
Scattering

## Quelques définitions



Vecteur d'onde de module  $k_i = 2\pi/\lambda$

Vecteur de diffusion  $\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$

$\lambda$ : longueur d'onde de la particule incidente

$2\theta$ : angle de diffraction

Diffusion élastique  $k_i = 2\pi/\lambda = k_d = k$

$$Q = 2k \sin \theta$$

$$Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

⚠ Q est parfois noté k (surtout en RX)

## Facteur de structure dynamique

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\sigma_s}{4\pi\hbar} \frac{k_i}{k_d} S(\mathbf{Q}, \omega)$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \int d\mathbf{r} dt e^{i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t)$$

$G(\mathbf{r}, t)$  = Fonctions de corrélation de Van Hove

En diffraction des neutrons, séparation en 2 fonctions :

✓ Cohérente :  $G_{\text{coh}}(\mathbf{r}, t)$  = probabilité, étant donné une particule à l'origine au temps  $t=0$ , de trouver une particule à la position  $\mathbf{r}$  au temps  $t$

✓ Incohérente :  $G_{\text{incoh}}(\mathbf{r}, t)$  = probabilité, étant donné une particule à l'origine au temps  $t=0$ , de trouver cette **même** particule à la position  $\mathbf{r}$  au temps  $t$  = décrit le mouvement d'une particule

**Facteur de structure**  $S(Q) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2\pi} \int \int d\mathbf{r} dt e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} d\omega \longrightarrow 2\pi\delta(t)$$

$$S(\mathbf{Q}) = \int G(\mathbf{r}, 0) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + \rho_0 g(\mathbf{r})$$

$$S(\mathbf{Q}) = 1 + \rho_0 \int [g(\mathbf{r}) - 1] e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \rho_0 \delta(\mathbf{Q})$$

Petits angles

$\rho_0$  (atome  $\text{\AA}^{-3}$ ) est la densité atomique moyenne qui s'exprime à partir de la densité macroscopique  $d$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ):

$$\rho_0 = \frac{Nd}{A * 10^{24}}$$

$A$  = masse atomique de l'échantillon

$\rho_0 g(\mathbf{r})$  mesure les fluctuations locales de densité de la fonction de distribution de paire  $g(\mathbf{r})$  autour de la valeur moyenne  $\rho_0$

$g(\mathbf{r})$  = probabilité de trouver un atome entre  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ , s'il existe un atome à l'origine

# Matériaux isotropes

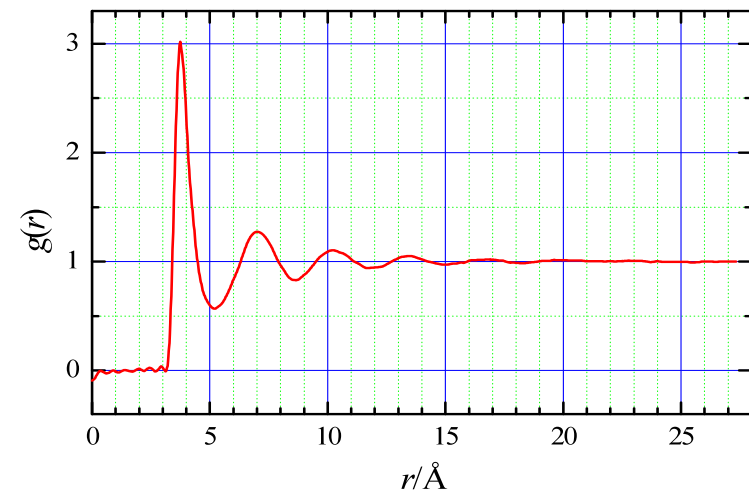
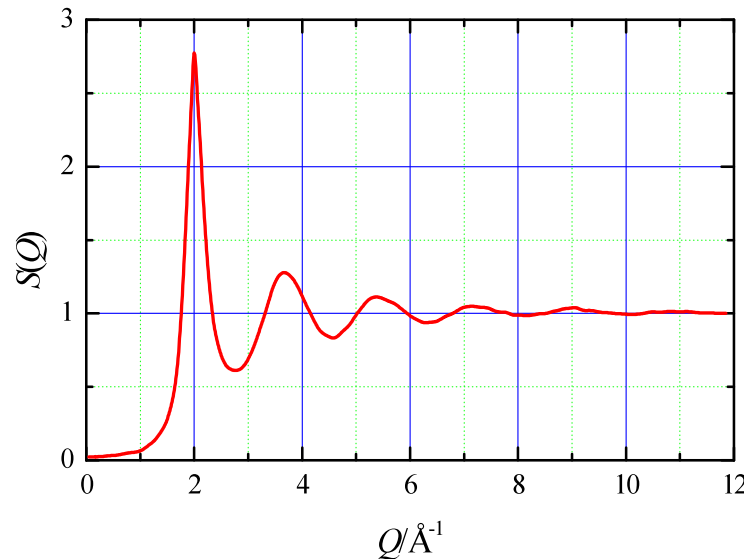
Cas des amorphes, liquides ...

$$\vec{Q} \text{ devient } Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

$$S(Q) - 1 = \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

Intégration limitée à  $Q_{\max}$

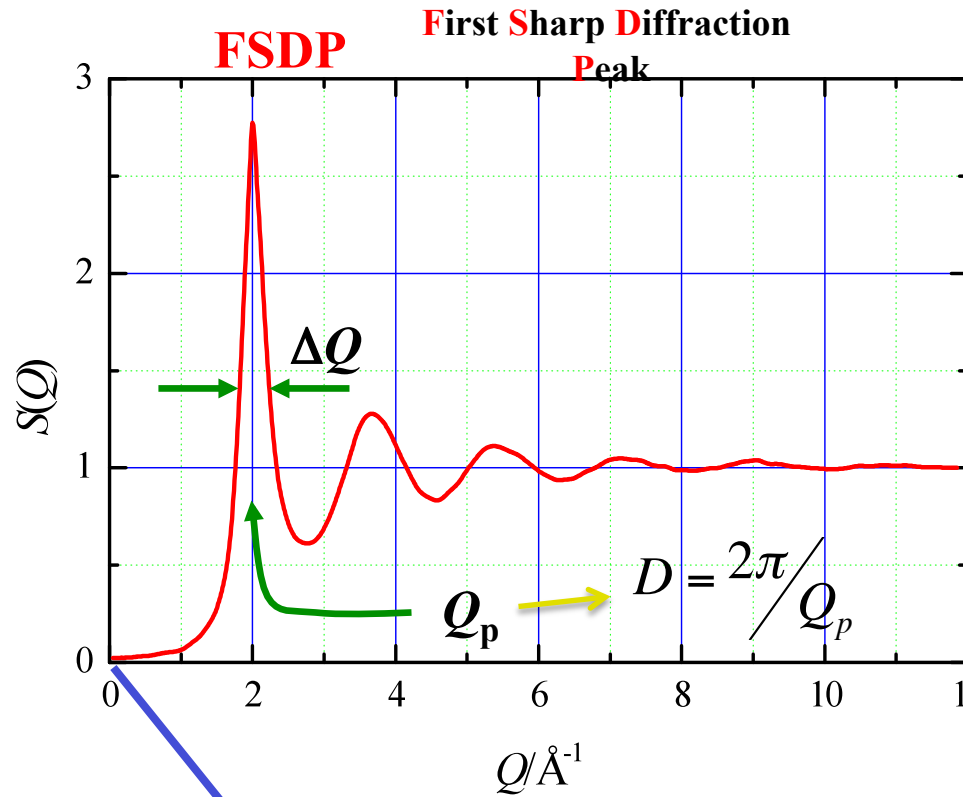
$$g(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int_0^\infty 4\pi Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$



# Systeme monoatomique

Liquid Ar @ 85K

J.L. Yarnell *et al.* (1973) PRA 7, 2130

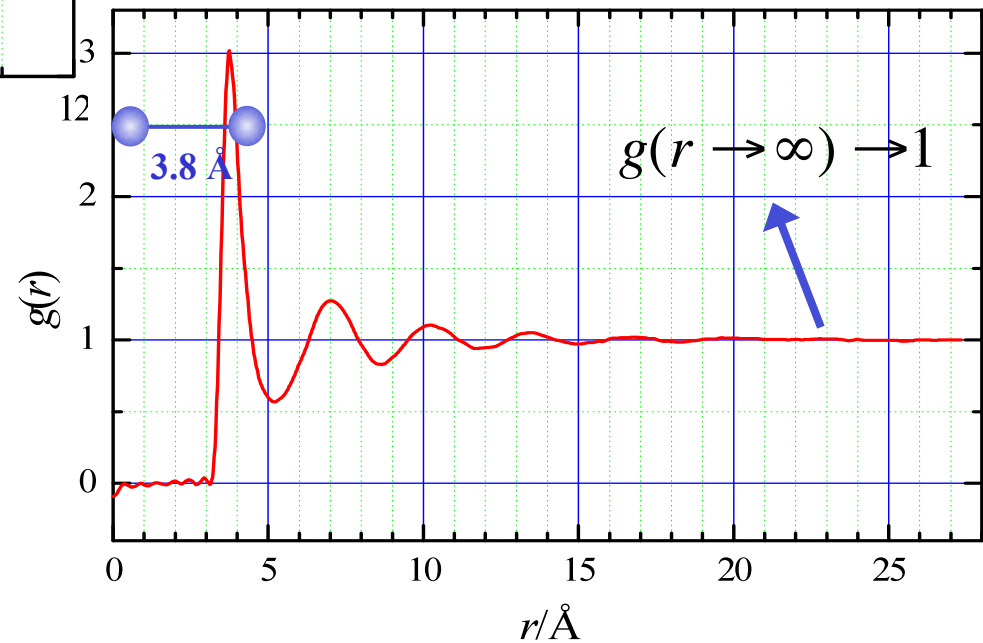


$$S(0) = \rho_0 k_B T \chi_T$$

Valeurs limites → Normalisation

$$S(Q \rightarrow \infty) \rightarrow 1$$

Transformée de Fourier



$$g(r \rightarrow \infty) \rightarrow 1$$

# Systeme polyatomique

## Formalisme de Faber-Ziman

Systeme de  $n$   
especes chimiques



$$S(Q) - 1 = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} [S_{\alpha\beta}(Q) - 1]$$

$n(n+1)/2$  facteurs partiels  
indépendents  $S_{\alpha\beta}(Q)$

Concentration  
atomique

Longueur de  
diffusion

Facteurs de  
structure  
partiels

Fonctions de  
distribution de  
paire partielle

$g_{\alpha\beta}(r)$  et  $S_{\alpha\beta}(Q)$  sont reliés par une transformée de Fourier

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

$g_{\alpha\beta}(r)$  probabilité de trouver un atome  $\beta$  à une distance  $r$  d'un atome  $\alpha$



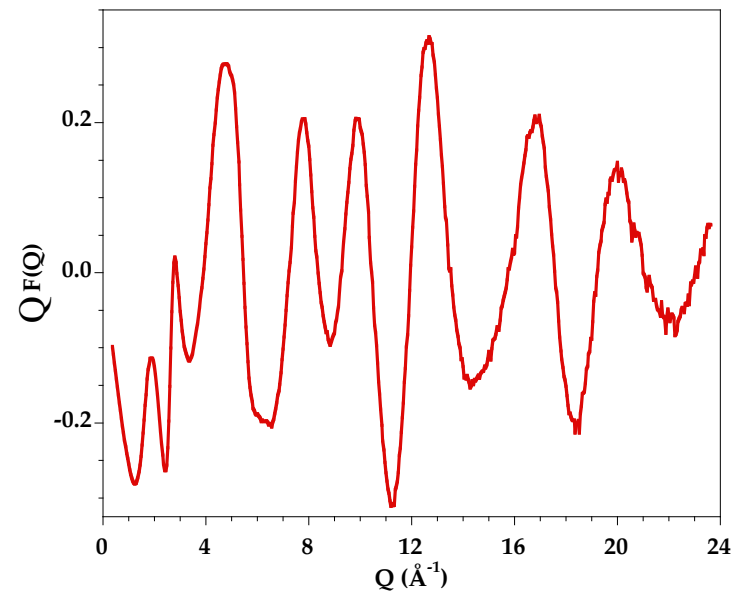
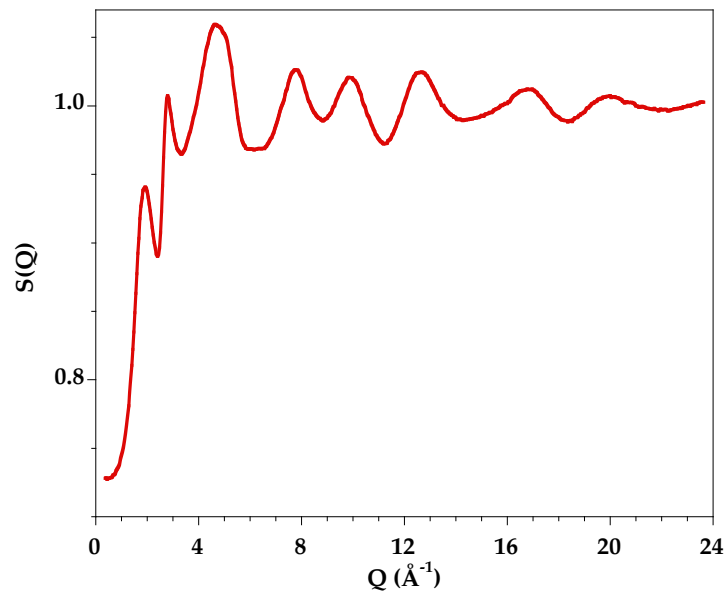
# Fonctions dans l'espace réciproque

$S(Q)$  facteur de structure

$F(Q)=S(Q)-1$  fonction d'interférence

$$S(Q \rightarrow \infty) \rightarrow 1 \quad S(Q) \geq 0$$

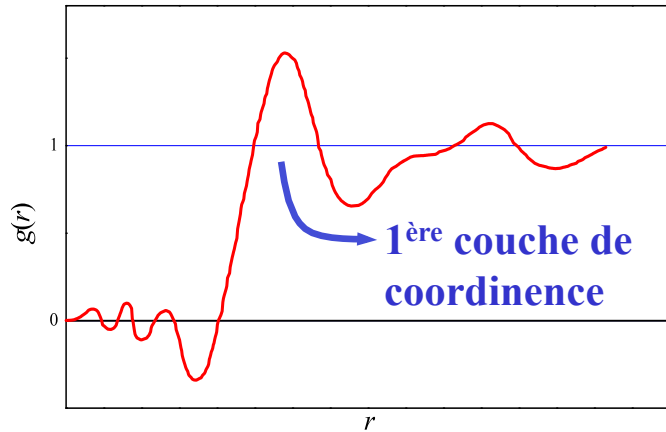
$$F(Q \rightarrow \infty) \rightarrow 0$$



D.A. Keen, *A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering*, J. Appl. Cryst. 34 172-177 (2001).

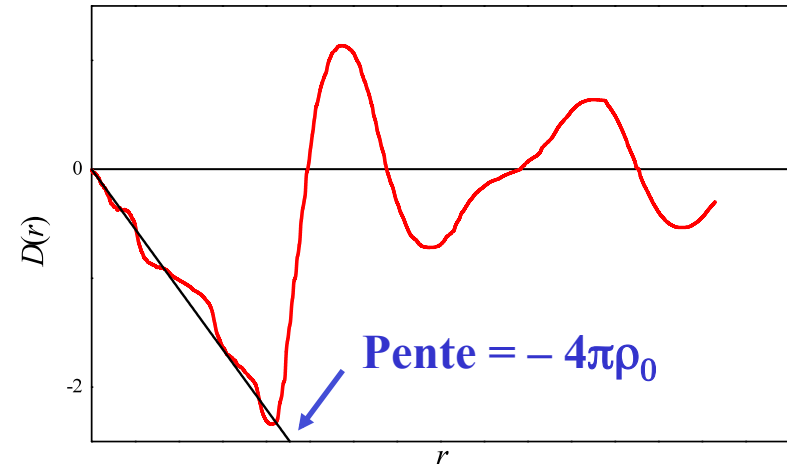
# Fonctions dans l'espace réel

✓ Fonction de distribution de paire  $g(r)$



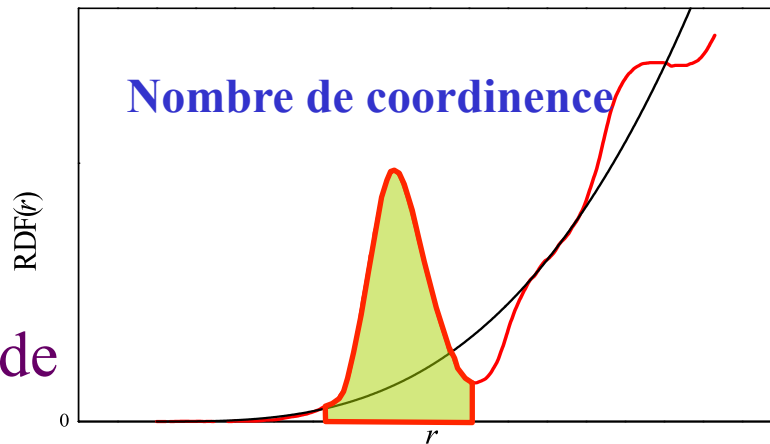
✓ Fonction de corrélation de paire  $G(r)$  ou fonction de corrélation différentielle  $D(r)$

$$G(r) = D(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1]$$



$$g(r) - 1 \propto \text{FT} \{S(Q) - 1\} / \rho_0$$

✓ Fonction de distribution radiale RDF( $r$ )



$$\mathbf{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$$

✓ Fonction de distribution totale  $T(r)$

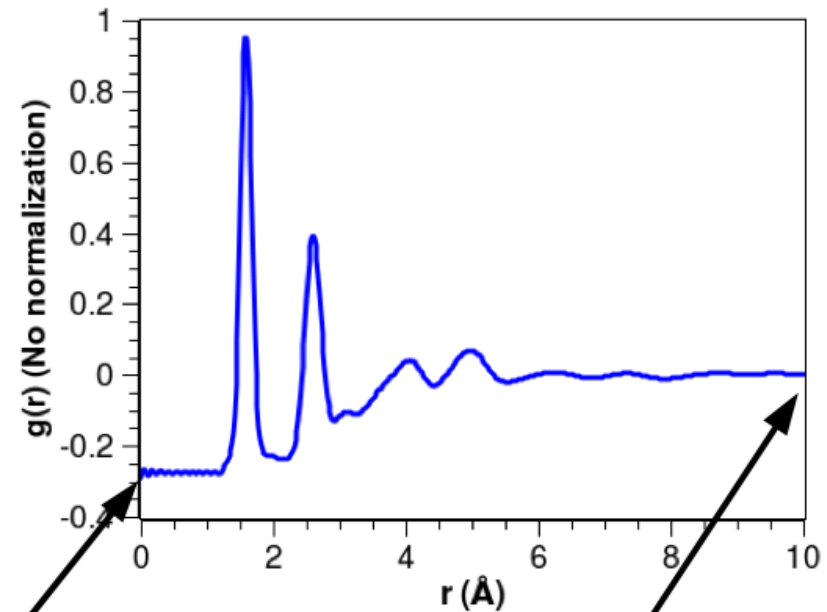
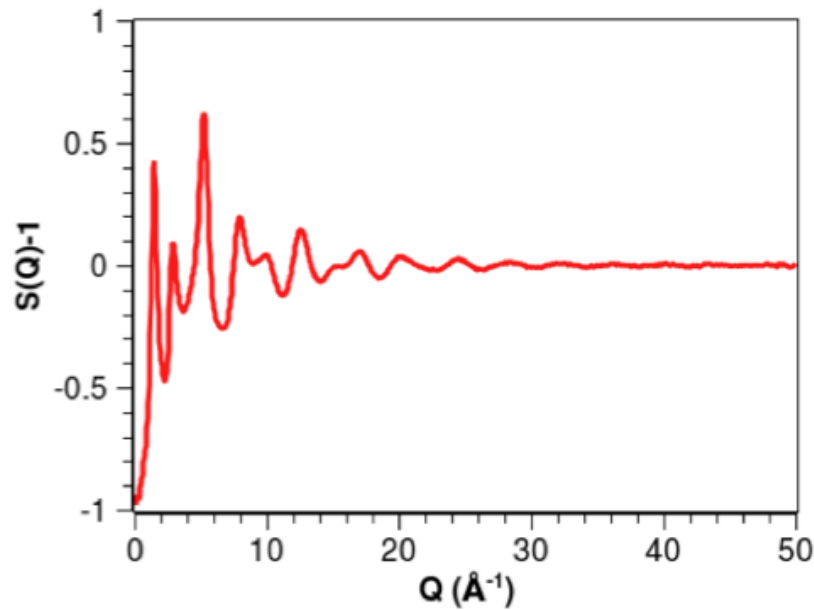
$$\mathbf{T}(r) = \mathbf{RDF}(r)/r = 4\pi r \rho_0 g(r) = 4\pi r \rho_0 + G(r)$$

# Normalisation

Facteur de structure non-normalisé

$$F(Q) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} [S_{\alpha\beta}(Q) - 1]$$

$$g(r) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} [g_{\alpha\beta}(r) - 1]$$



$$g(r < r_{min}) = - \left( \sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha} \right)^2$$

$$g(r \rightarrow \infty) = 0$$

# Normalisation

## Facteur de structure normalisé

$$S_{norm}(Q) - 1 = \frac{F(Q)}{\left(\sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha}\right)^2}$$

$$\left(\sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha}\right)^2 = \bar{b}^2$$

$$S_{norm}(Q) = \sum_{\alpha, \beta} \frac{c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta}}{\bar{b}^2} S_{\alpha\beta}(Q)$$

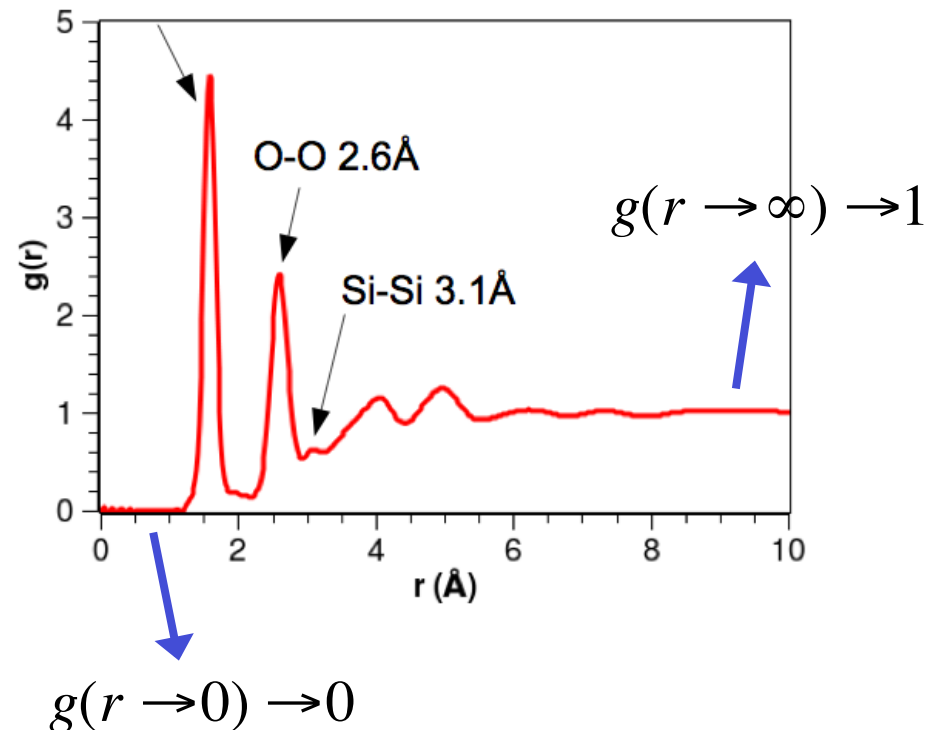
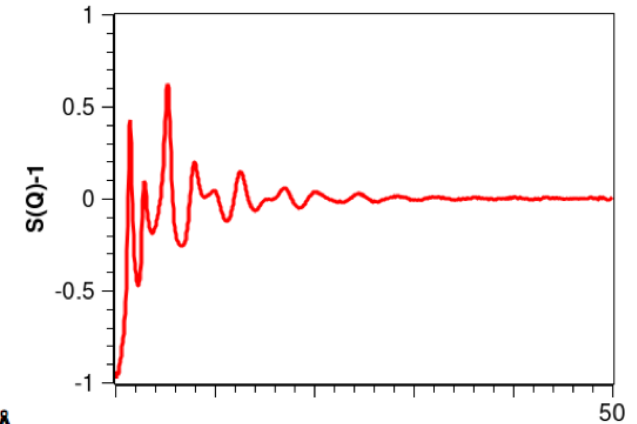
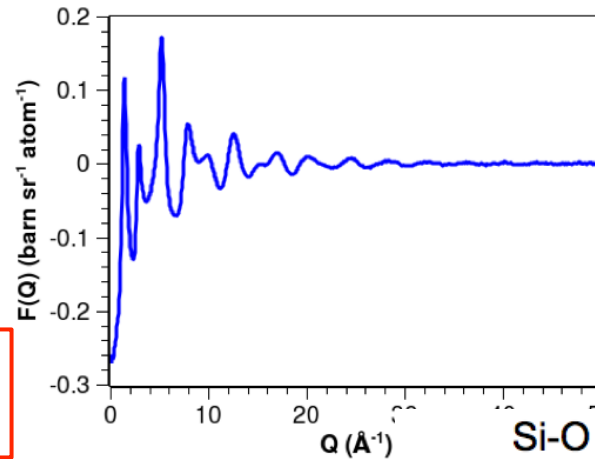
$$g_{norm}(r) = \frac{g(r)}{\bar{b}^2} + 1 = \sum_{\alpha, \beta} \frac{c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta}}{\bar{b}^2} g_{\alpha\beta}(r)$$

Pour  $\text{SiO}_2$  :  $g_{norm}(r) = \frac{0.019g_{\text{SiSi}}(r) + 0.107g_{\text{SiO}}(r) + 0.149g_{\text{OO}}(r)}{0.276}$

⚠ « norm » n'est pas spécifié

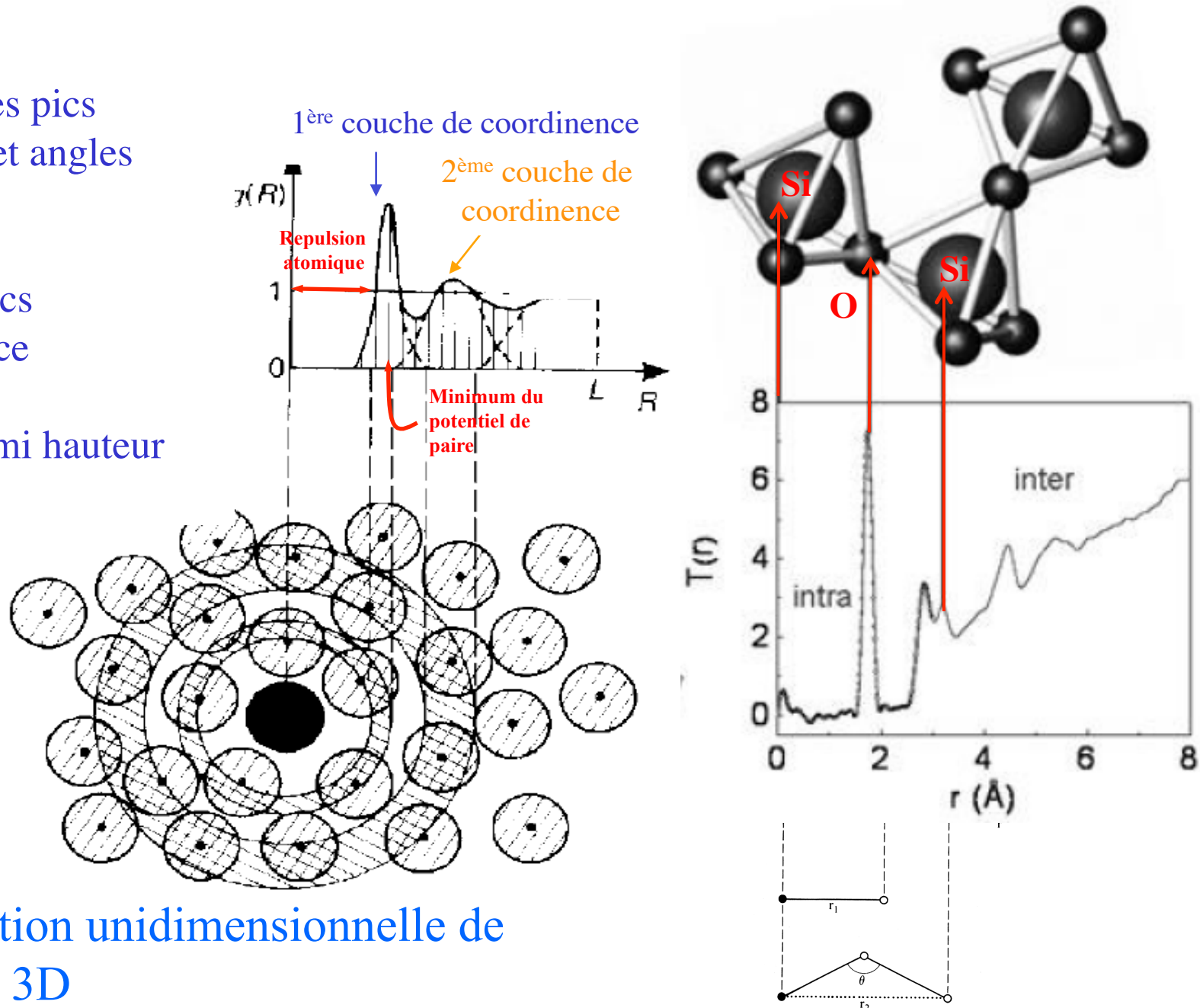
⚠ parfois une normalisation différente

$$g_{norm}(r) = \frac{\sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} [g_{\alpha\beta}(r)]}{\sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha}^2}$$



# Extraction d'informations de la fonction de corrélation

- ✓ Position des pics  
⇒ Distances et angles entre atomes
- ✓ Aire des pics  
⇒ Coordinance
- ✓ Largeur à mi hauteur  
⇒ Désordre

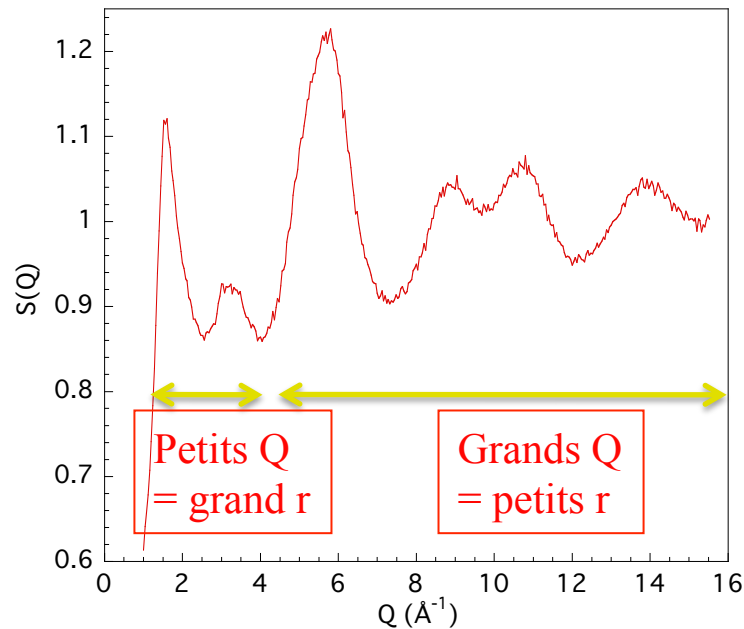


Représentation unidimensionnelle de la structure 3D

# Relation de Debye

Pour un matériau isotrope

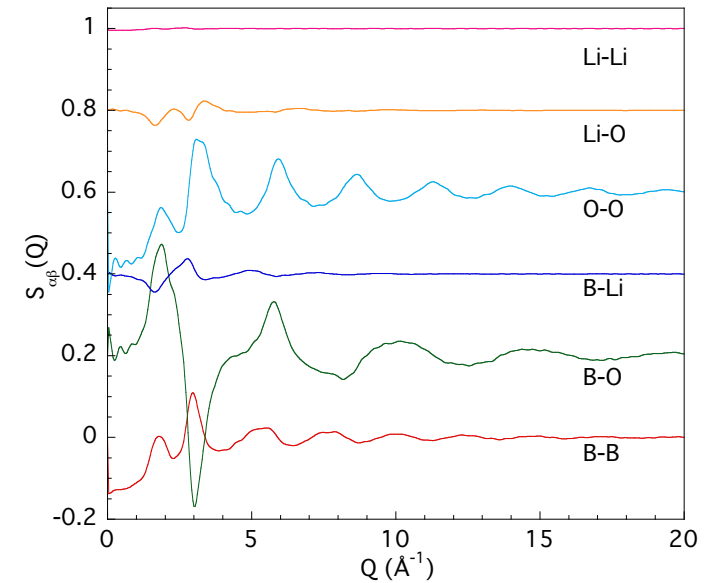
$$I(Q) = N\bar{b}^2 S(Q) = \sum_j \sum_{j'} b_j b_{j'} \frac{\sin QR_{jj'}}{QR_{jj'}}$$



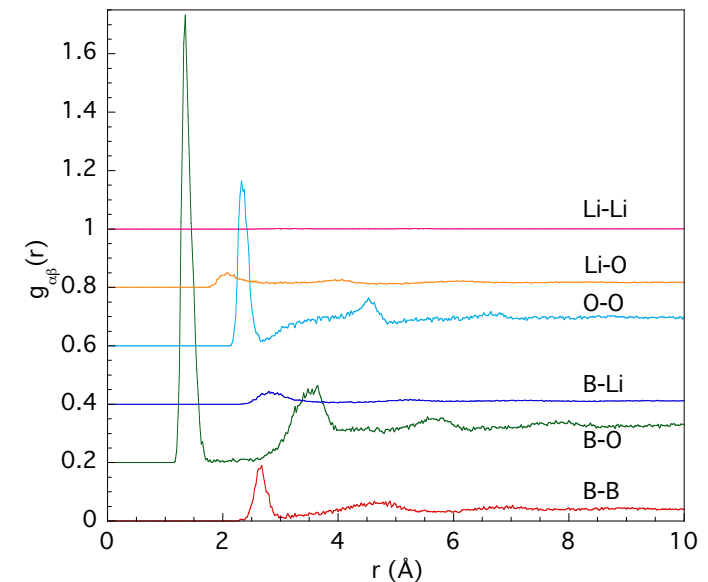
Facteurs de structure (expérience)



$n(n+1)/2 = 6$  partielles



Fonctions partielles (simulation)



P. Debye, *Zerstreuung von Röntgenstrahlen*, Ann. Physik., 46, 809 (1915)

B.E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover publication, New-York, (1969)

## Facteur de structure en RX

$$F(Q) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q) [S_{\alpha\beta}(Q) - 1]$$

Facteur de forme

$$S_{\alpha\beta}(Q) - 1 = 4\pi\rho_e \int_0^{\infty} r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

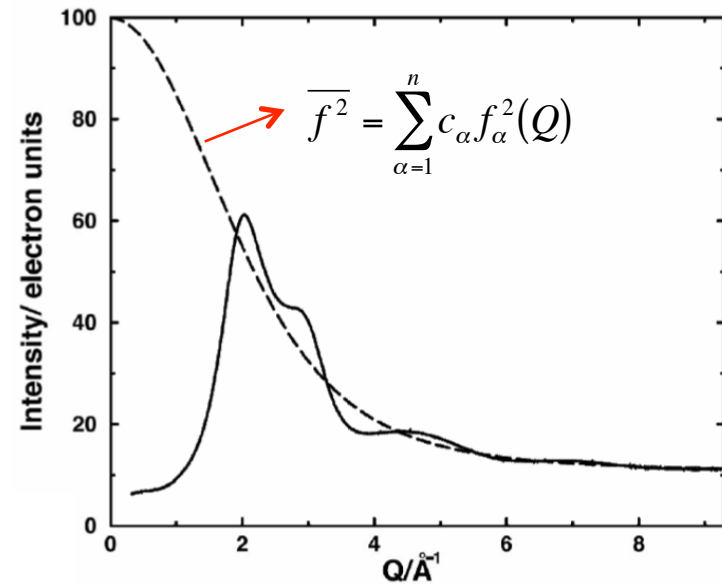
Densité électronique

Fonctions de distributions de paires partielles

## Facteur de structure de rayons X

$$S_X(Q) = \frac{[I(Q) - \overline{f^2}]}{\overline{f^2}}$$

$I(Q)$  intensité mesurée



# Comparaison entre diffraction des neutrons et rayons X

Facteur de structure  $S(Q)$  : somme des facteurs de structure

partiels,  $S_{\alpha\beta}(Q)$  :

$$S(Q) = \sum_{\alpha, \beta \geq \alpha} W_{\alpha\beta}(Q) S_{\alpha\beta}(Q)$$

## Facteurs pondérants

**RX**

$$W_{\alpha\beta}(Q) = \frac{c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha}(Q, E) f_{\beta}(Q, E)}{f(Q, E)^2} (2 - \delta_{\alpha\beta})$$

**Neutrons**

$$W_{\alpha\beta}(Q) = \frac{c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta}}{\bar{b}^2} (2 - \delta_{\alpha\beta})$$

## Fonction de corrélation

**RX**

$$G(r) = \sum_{\alpha, \beta \geq \alpha} TF(W_{\alpha\beta}) \otimes g_{\alpha\beta}(r)$$

**Neutrons**

$$G(r) = \sum_{\alpha, \beta \geq \alpha} W_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r)$$

Fonctions de distribution de paires partielles :  $g_{\alpha\beta}(r)$



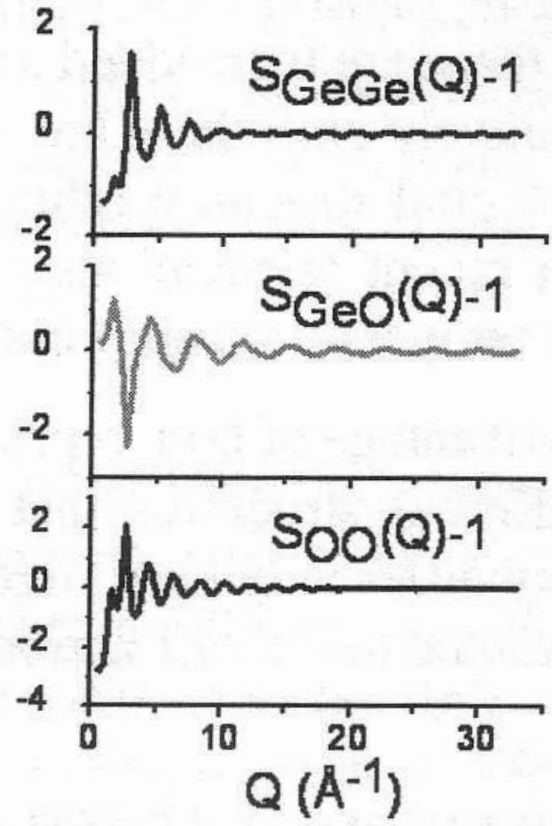
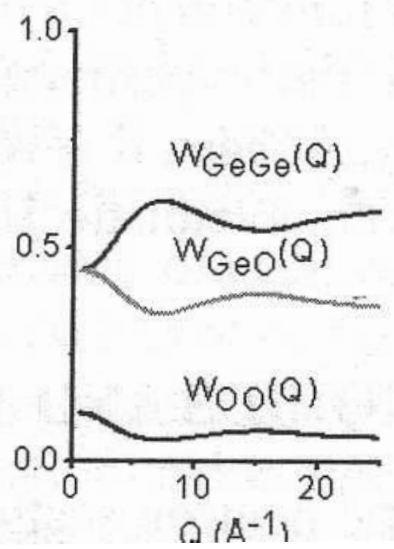
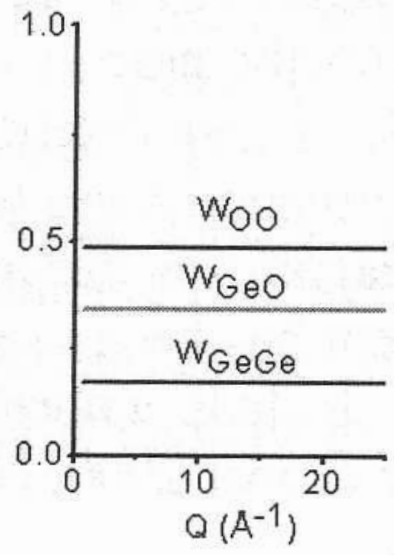
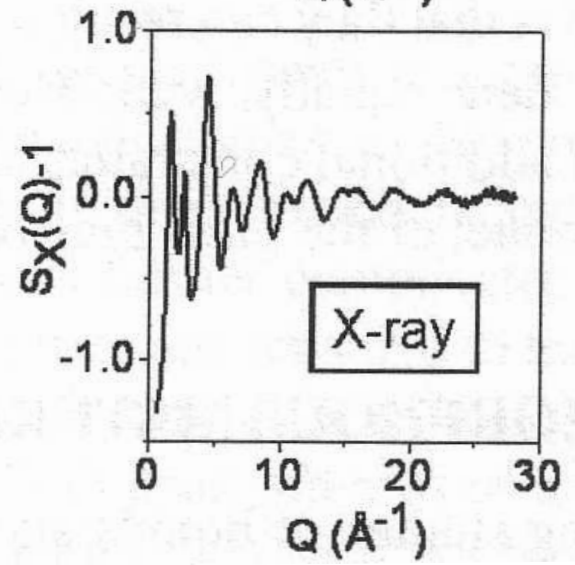
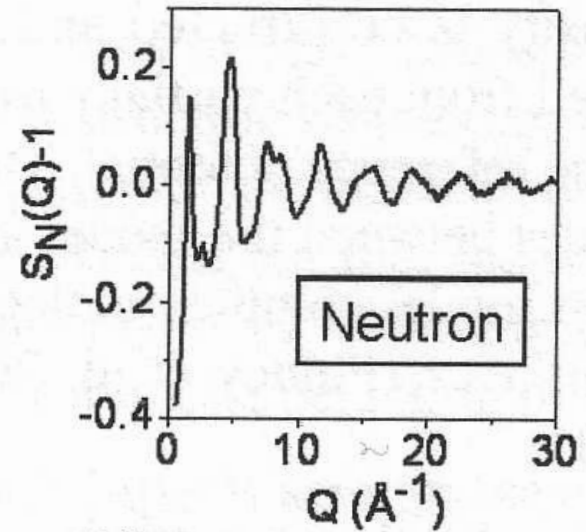
Total Structure Factor,  $S(Q)$

=

Weighting factors,  $W_{\alpha\beta}(Q)$

X

Partial Structure Factors,  $S_{\alpha\beta}(Q)$

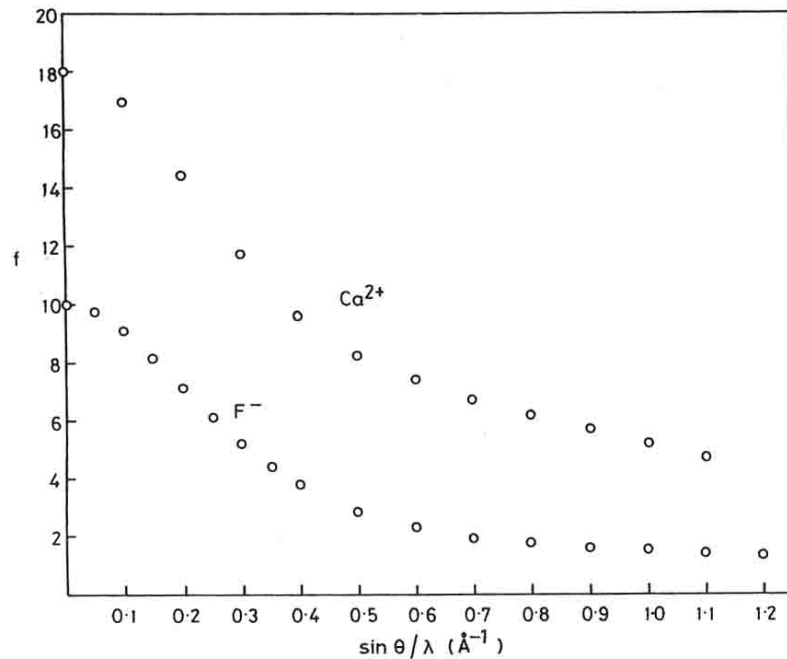


# Comparaison entre diffraction des neutrons et rayons X

## RX

$f(Q,E)$  facteur de forme

✓ variation forte de l'intensité diffractée en fonction de  $\theta$

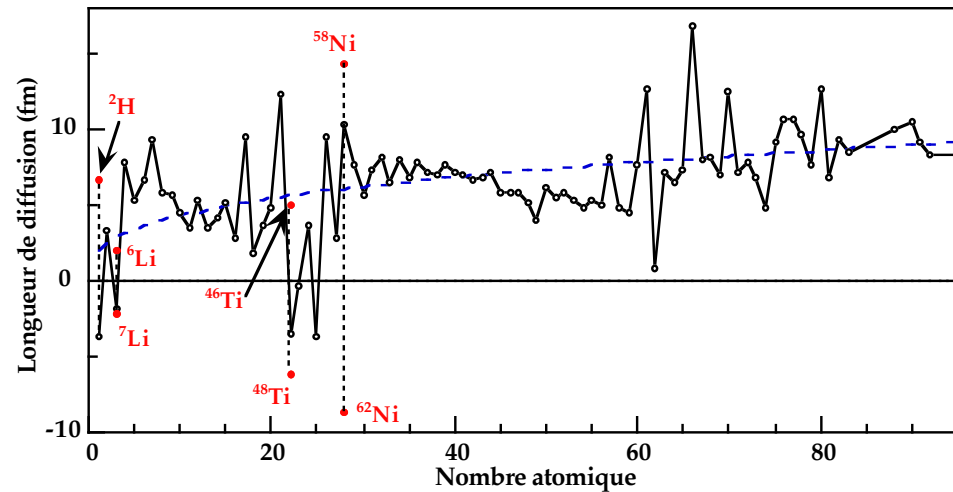


$$\theta = 0, I = Z$$

## Neutrons

$b$  longueur de diffusion des neutrons

✓  $b$  pas une fonction monotone du nombre atomique

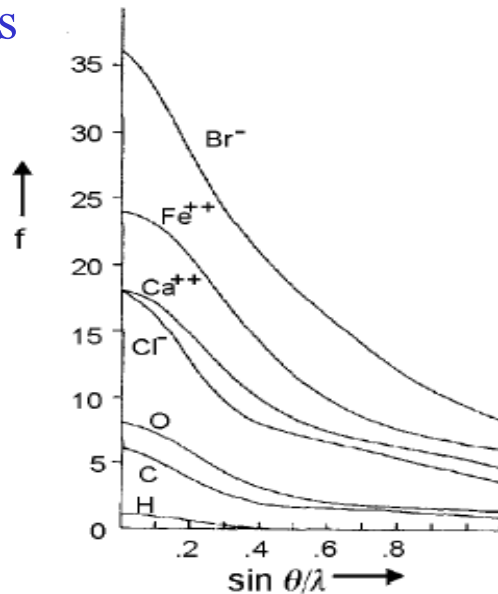


# Comparaison entre diffraction des neutrons et rayons X

## RX

$f(Q,E)$  facteur de forme

- ✓ informations sur éléments de  $Z$  élevé
- ✓ faible contraste pour des éléments voisins

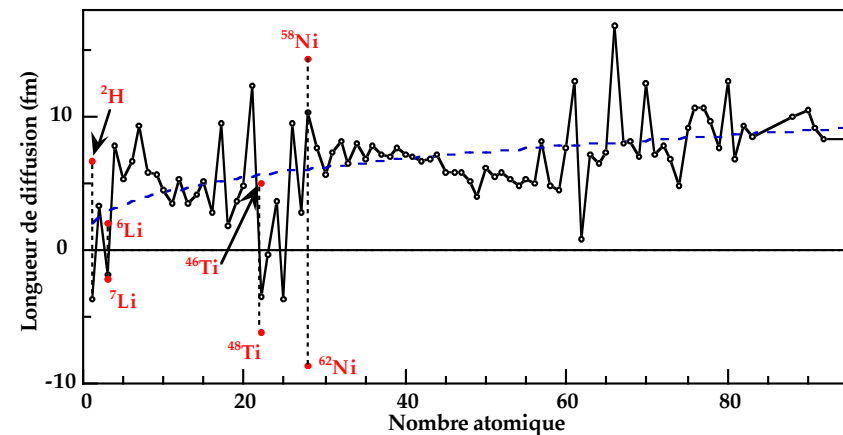


- ✓ petits échantillons
- ✓ radiation cause des dommages aux échantillons

## Neutrons

$b$  longueur de diffusion des neutrons

- ✓  $b$  indépendante de  $Q = \text{constante}$ 
  - ⇒ atomes légers sont visibles ( $\text{H}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ , etc)
  - ⇒ possible de distinguer des éléments voisins
- ✓  $b$  varie entre différents isotopes
  - ⇒ substitution isotopique ( $\text{H}/\text{D}$ )



- ✓ échantillons de grande taille
- ✓ possible activation de l'échantillon

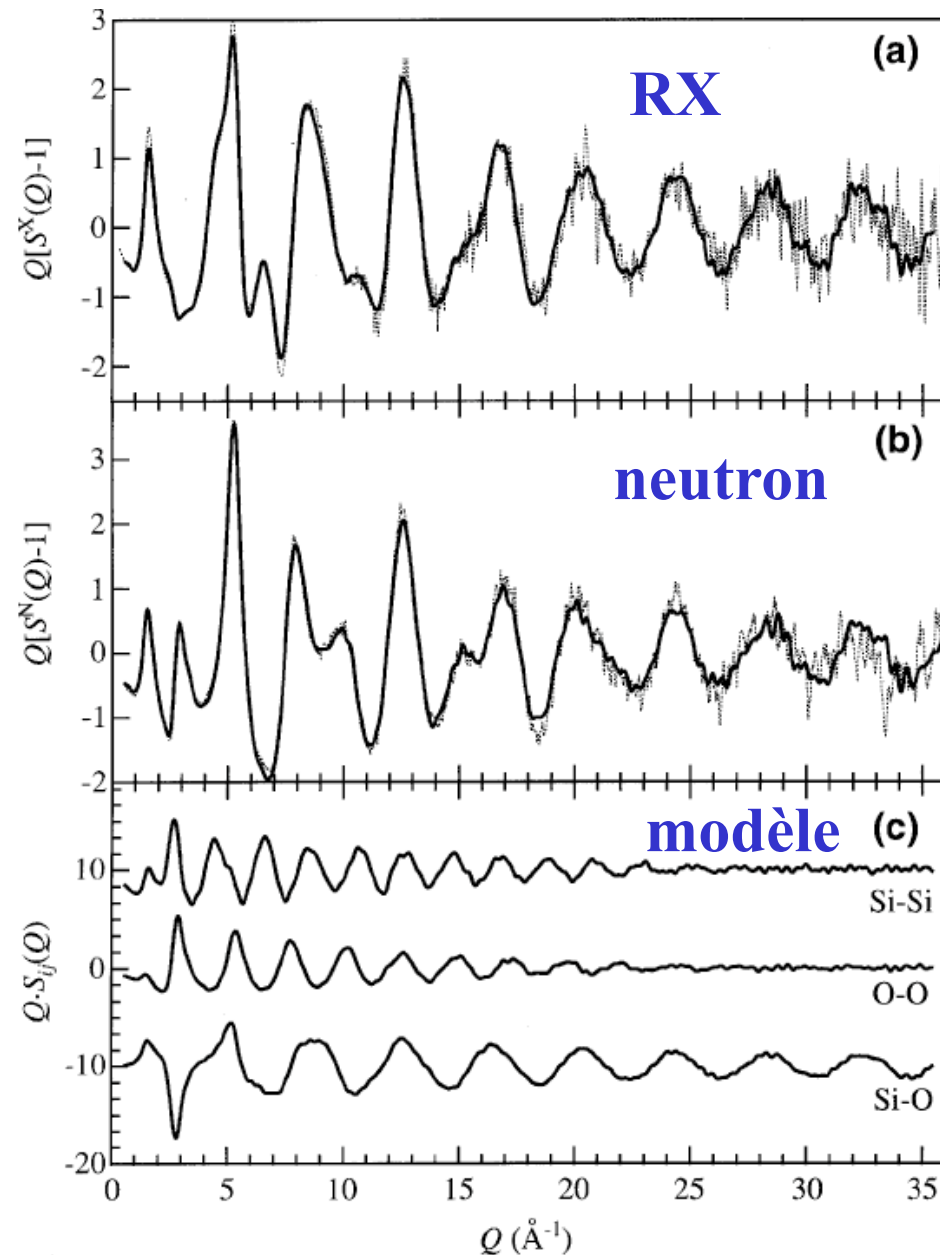
# Complémentarité des données de neutrons et rayons X

Amplitudes de diffusion relative pour SiO<sub>2</sub>

	X	N
Si	3	1
O	1	2

Distances en fonction des facteurs pondérants

	X	N
Si-Si	3	1
Si-O	7	6
O-O	4	8



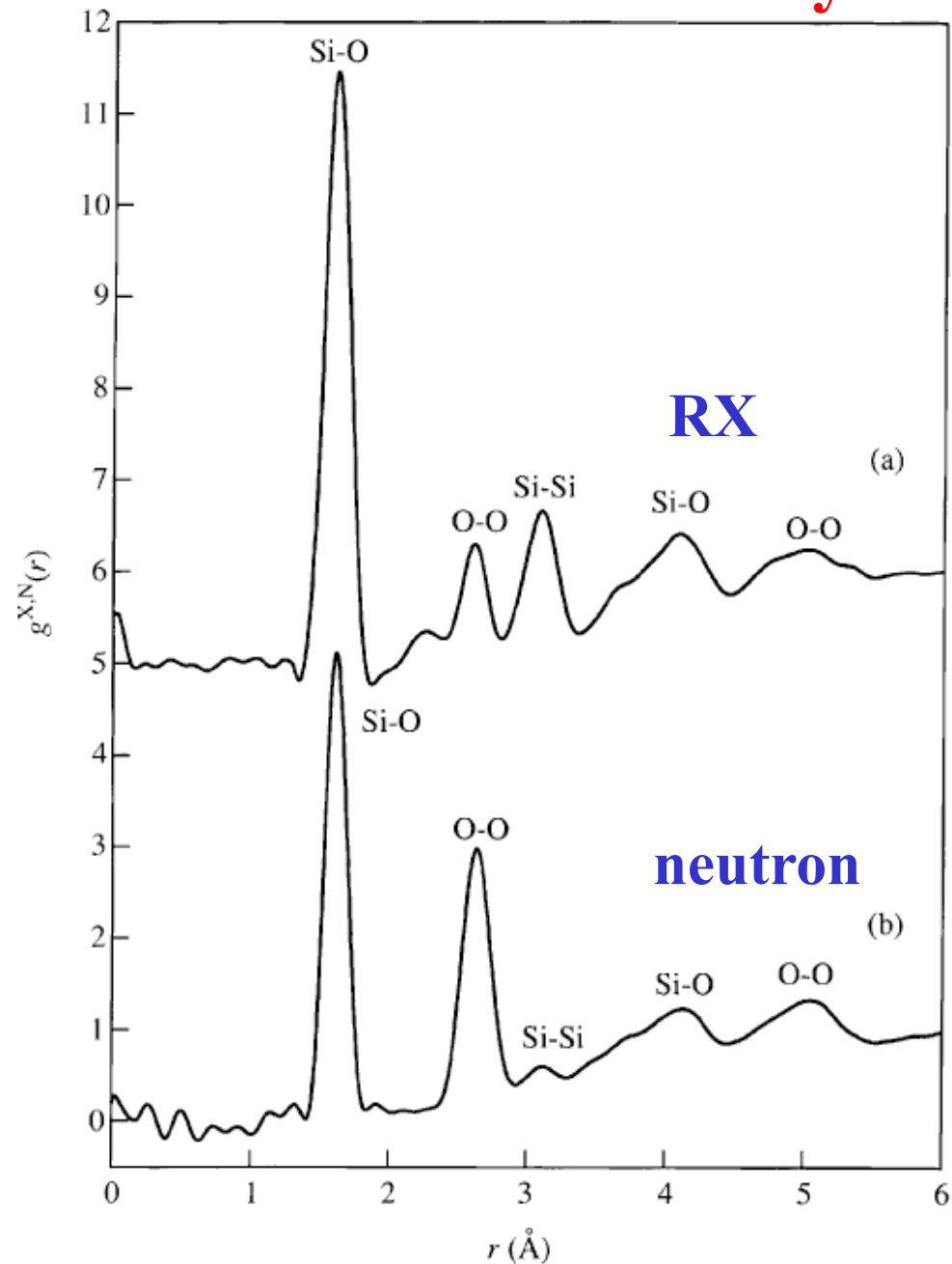
# Complémentarité des données de neutrons et rayons X

Amplitudes de diffusion relative pour SiO<sub>2</sub>

	X	N
Si	3	1
O	1	2

Distances en fonction des facteurs pondérants

	X	N
Si-Si	3	1
Si-O	7	6
O-O	4	8



# Données de diffraction des neutrons par le verre de silice: fonction de distribution radiale

Solide polyatomique

$$Q(S(Q)-1)$$

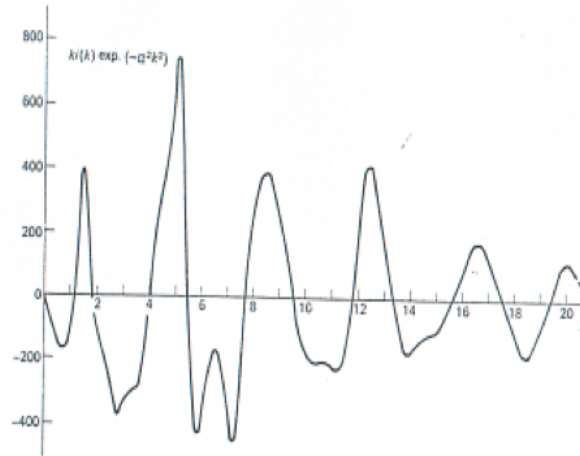


Fig.3. The experimental  $kI(k) \exp(-\alpha^2 k^2)$  for SiO<sub>2</sub>, with  $\alpha=0.056$  and  $g(k)=f_c$ .

Verre SiO<sub>2</sub>

Fonction de corrélation

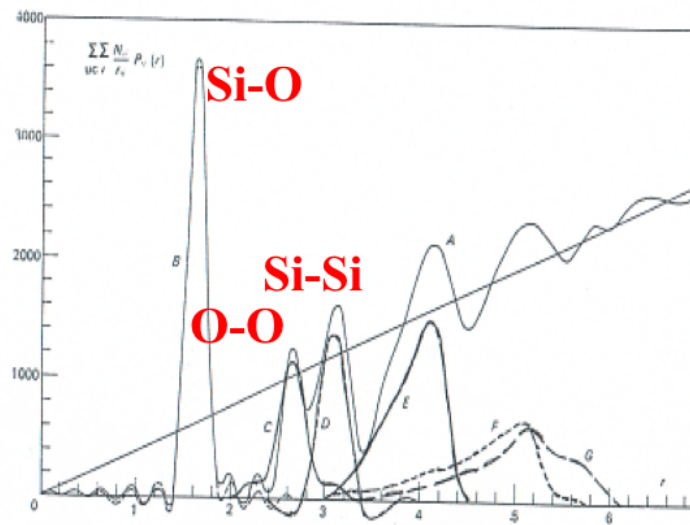


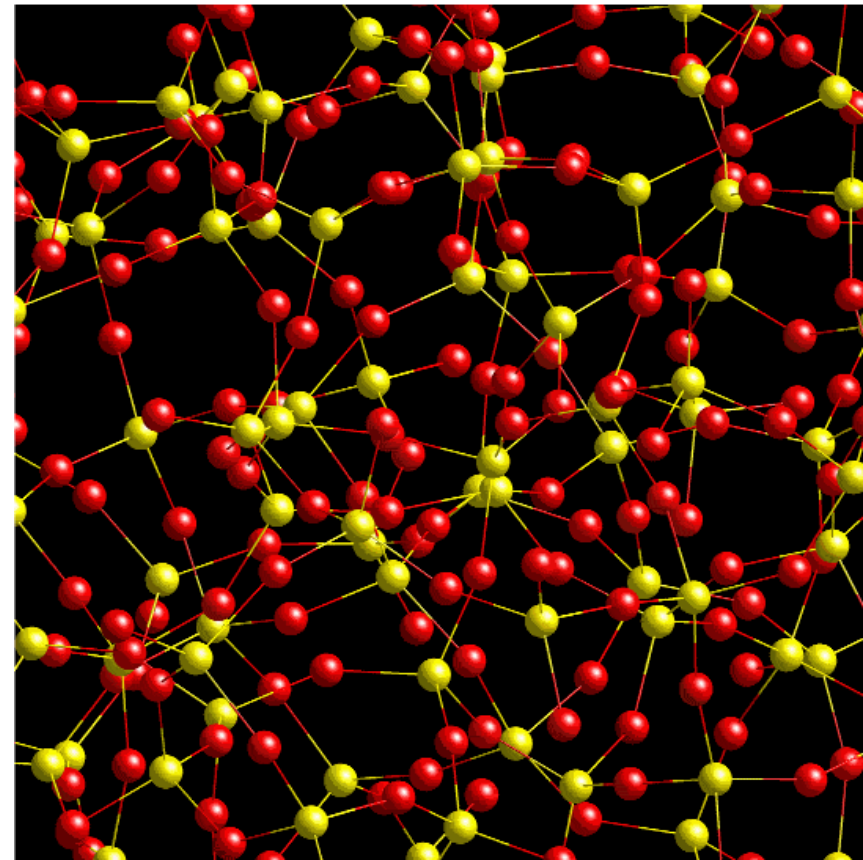
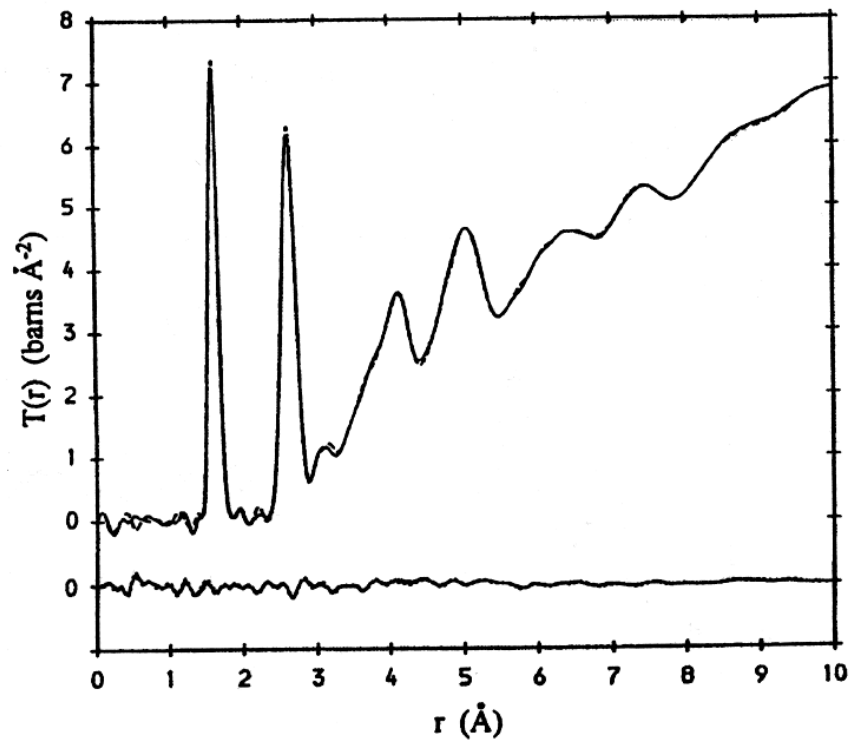
Fig.4. The pair function distribution curves for SiO<sub>2</sub>. A is the measured curve. The computed contributions are given by: B, Si-O; C, O-O; D, Si-Si; E, Si-2nd O; F, O-2nd O; G, Si-2nd Si.

Recouvrement des distributions de paires partielles  $G_{\alpha\beta}(r)$

# Extraire des informations des données de diffraction : modélisations numériques

Dynamique Moléculaire classique  
Dynamique Moléculaire ab initio  
RMC et EPSR

$$R_\chi = \left( \frac{\sum_i [T_{\text{exp}}(r_i) - T_{\text{sim}}(r_i)]^2}{\sum_i T_{\text{exp}}^2(r_i)} \right)^{1/2}$$



A.C. Wright, *The comparison of molecular dynamics simulations with diffraction experiments*, J. Non-Cryst. Solids, 159, 264-268 (1993)

# Extraire des informations des données de diffraction : méthodes expérimentales de contraste

Systeme de  $n$  espèces chimiques  $\rightarrow$  Nombre de  $S_{\alpha\beta}(Q)$  independant:  $n(n+1)/2$

$$F(Q) = \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \rightarrow \text{Il faut } N = n(n+1)/2 \text{ experiences differentes !}$$



Methode de difference

Neutron : substitution isotopique

Rayons X : diffusion anormale



# Substitution isotopique (diffraction de neutrons)

## Méthode de première différence

M = élément substitué

$$F_{\text{exp1}}(Q) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha, \beta \neq M} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) + \sum_{M \alpha} c_{\alpha} c_M b_{\alpha} b_{M1} (S_{M\alpha}(Q) - 1) \quad \text{Échantillon 1}$$

$$F_{\text{exp2}}(Q) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha, \beta \neq M} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) + \sum_{M \alpha} c_{\alpha} c_M b_{\alpha} b_{M2} (S_{M\alpha}(Q) - 1) \quad \text{Échantillon 2}$$

$$\Delta F(Q) = F_{\text{exp1}}(Q) - F_{\text{exp2}}(Q)$$

$$\rightarrow \Delta F(Q) = \sum_{\alpha \neq M} A(S_{M\alpha}(Q) - 1) + B(S_{MM}(Q) - 1)$$

$$\text{avec } A = 2c_{\alpha} c_M b_{\alpha} (b_{M1} - b_{M2}) \quad B = c_M^2 (b_{M1}^2 - b_{M2}^2)$$

L. Cormier et al., *Cationic environment in silicate glasses studied by neutron diffraction with isotopic substitution*, Chem. Geol. 174, 349 (2001)

# Substitution isotopique (diffraction de neutrons)

## Méthode de première différence

M = élément substitué

$$F_{\text{exp1}}(Q) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha, \beta \neq M} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) + \sum_{M, \alpha} c_{\alpha} c_M b_{\alpha} b_{M1} (S_{M\alpha}(Q) - 1) \quad \text{Échantillon 1}$$

$$F_{\text{exp2}}(Q) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha, \beta \neq M} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) + \sum_{M, \alpha} c_{\alpha} c_M b_{\alpha} b_{M2} (S_{M\alpha}(Q) - 1) \quad \text{Échantillon 2}$$

$$\Delta F(Q) = F_{\text{exp1}}(Q) - F_{\text{exp2}}(Q)$$

$$\rightarrow \Delta F(Q) = \sum_{\alpha \neq M} A(S_{M\alpha}(Q) - 1) + B(S_{MM}(Q) - 1)$$

$$\text{avec } A = 2c_{\alpha} c_M b_{\alpha} (b_{M1} - b_{M2}) \quad B = c_M^2 (b_{M1}^2 - b_{M2}^2)$$

L. Cormier et al., *Cationic environment in silicate glasses studied by neutron diffraction with isotopic substitution*, Chem. Geol. 174, 349 (2001)

Pour un système binaire avec 2 espèces  $\alpha, \beta$  :

$$\underbrace{\bar{b}^2 [S(Q) - 1]}_{F(Q)} = \sum_{\alpha, \beta} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta [S_{\alpha\beta}(Q) - 1]$$

Equation matricielle

$$\begin{pmatrix} F_{\text{exp1}}(Q) \\ F_{\text{exp2}}(Q) \\ F_{\text{exp3}}(Q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_\alpha^2 b_{\alpha 1}^2 & c_\beta^2 b_{\beta 1}^2 & c_\alpha c_\beta b_{\alpha 1} b_{\beta 1} \\ c_\alpha^2 b_{\alpha 2}^2 & c_\beta^2 b_{\beta 2}^2 & c_\alpha c_\beta b_{\alpha 2} b_{\beta 2} \\ c_\alpha^2 b_{\alpha 3}^2 & c_\beta^2 b_{\beta 3}^2 & c_\alpha c_\beta b_{\alpha 3} b_{\beta 3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{\alpha\alpha}(Q) \\ F_{\beta\beta}(Q) \\ F_{\alpha\beta}(Q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{\alpha\alpha}(Q) \\ F_{\beta\beta}(Q) \\ F_{\alpha\beta}(Q) \end{pmatrix}$$

Composition fixe: constantes  $c_\alpha, c_\beta$

Isotopes avec un bon contraste

$b_{\alpha i}$ : longueur de diffusion de l'isotope  $i$  de l'espèce  $\alpha$

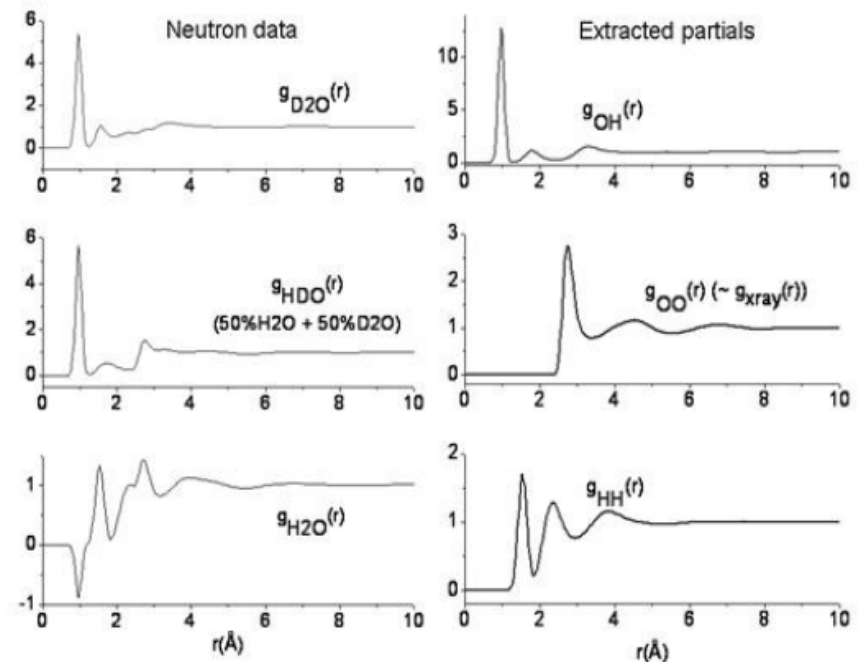
L'inversion permet de déterminer les facteurs de structure partiels  $S_{ab}(Q)$  :

$$[F_{\text{exp}}(Q)] = [A][F_{\alpha\beta}(Q)]$$

$$[F_{\alpha\beta}(Q)] = [A]^{-1}[F_{\text{exp}}(Q)]$$

Possibilité de faire substitution isomorphique :

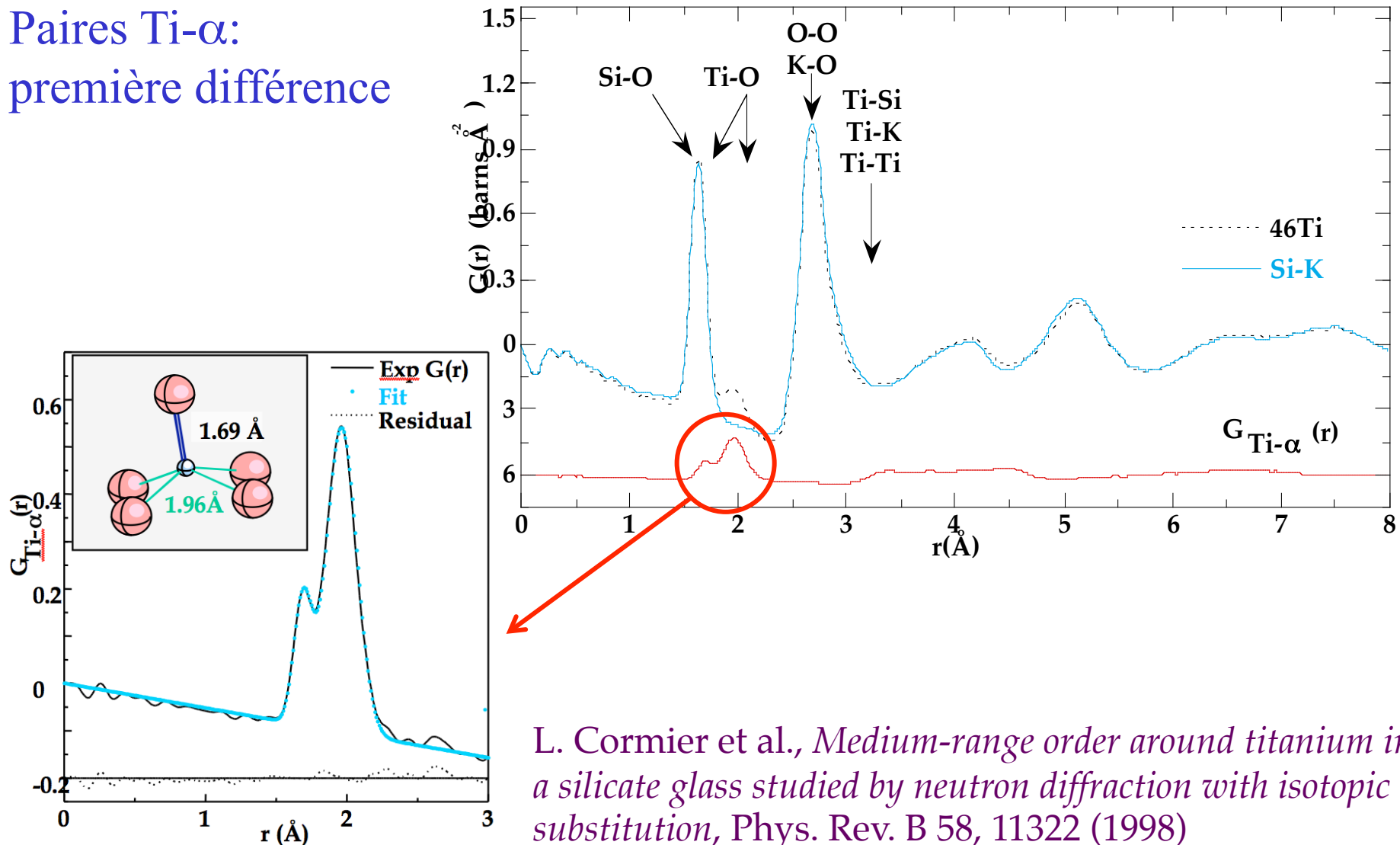
Deux éléments chimiques différents avec rayon ionique similaire (même place dans la structure ?) mais  $b$  différent



# Substitution isotopique (diffraction de neutrons)

Données de diffraction des neutrons:  
distribution radiale partielle

Paires Ti- $\alpha$ :  
première différence



L. Cormier et al., *Medium-range order around titanium in a silicate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution*, Phys. Rev. B 58, 11322 (1998)

## Diffusion anormale (diffraction des rayons X)

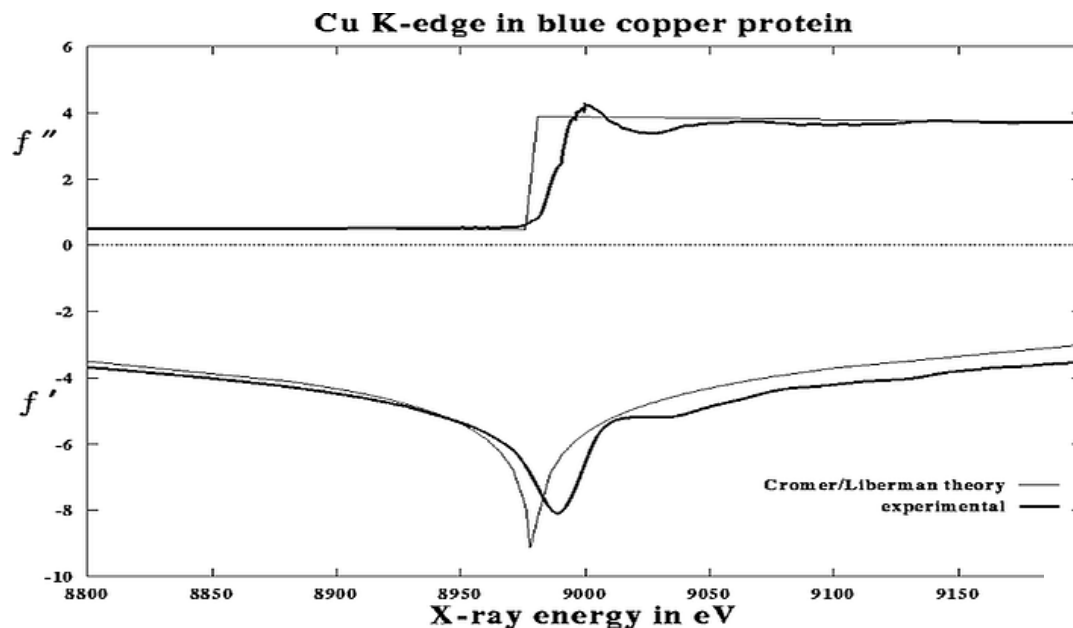
$$S(Q) = \sum_{\alpha, \beta \geq \alpha} W_{\alpha\beta}(Q) S_{\alpha\beta}(Q)$$

$$W_{\alpha\beta}(Q) = \frac{c_\alpha c_\beta f_\alpha(Q, E) f_\beta(Q, E)}{f(Q, E)^2} (2 - \delta_{\alpha\beta})$$

Facteur de diffusion atomique :

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f'(Q, E) + i f''(Q, E)$$

$f'$  et  $f''$  varient fortement près des seuils d'absorption d'un élément

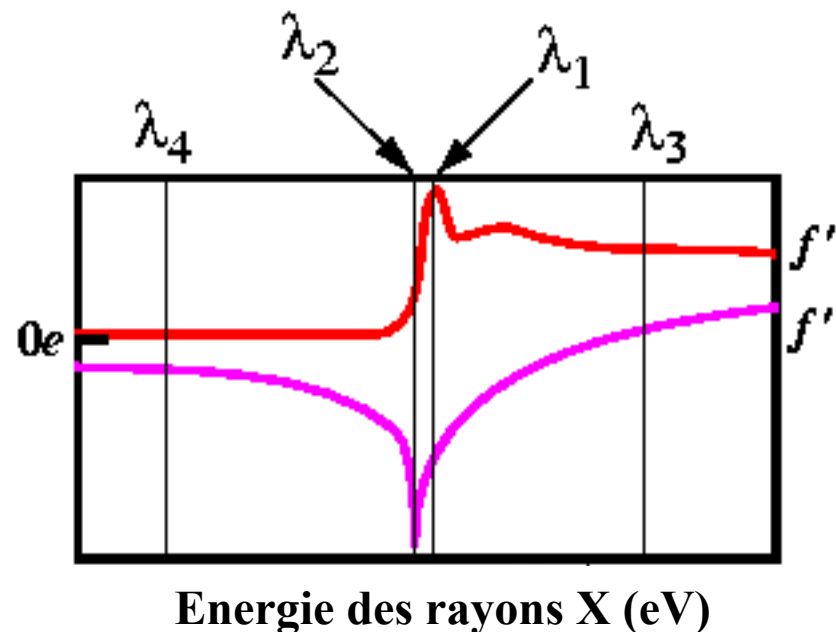


$f'$  et  $f''$  reliés par la relation de Kramer-Kronig :

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}$$

## Diffusion anormale (diffraction des rayons X)

2 expériences à 2 énergies ( $\lambda$ )  
différentes :  
au seuil d'absorption ( $\lambda_1$  ou  $\lambda_2$ )  
et loin du seuil ( $\lambda_3$ )

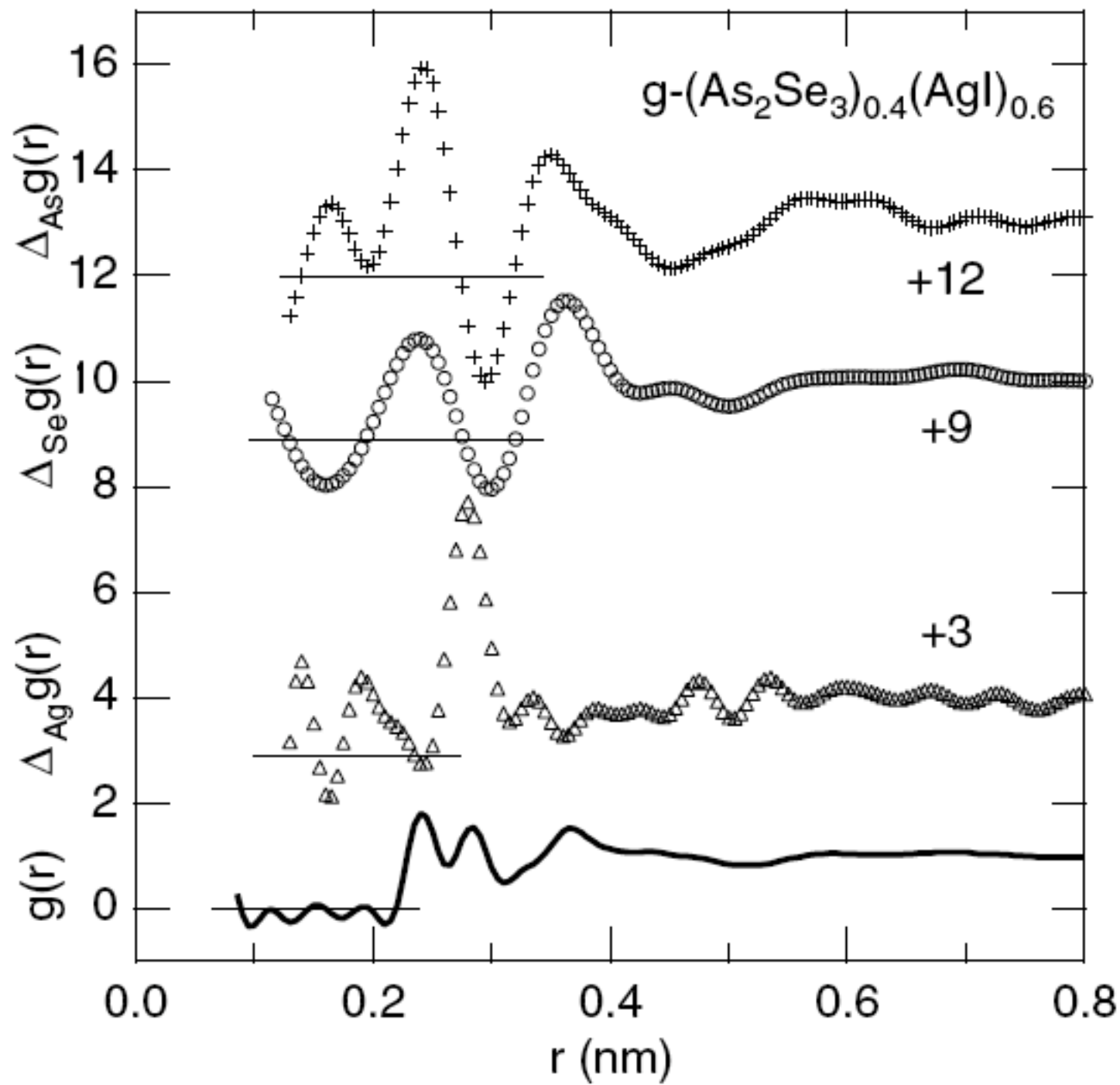


1 seul échantillon est nécessaire



Domaine en  $Q$  définie par  $Q = 4 \pi \sin\theta / \lambda$

En pratique, intéressant pour des éléments au dessus de  $\sim$ Fe sinon  
domaine en  $Q$  trop faible



# Bibliographie

Squires, G. L. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge University Press: Cambridge (1978).

A.C. Wright, *The structure of amorphous solids by x-ray and neutron diffraction*, Advances in Structure Research by Diffraction Methods 5, 1 (1974).

Chieux, P. In *Neutron diffraction*, Dachs, H., Ed., Springer-Verlag: Berlin, (1978).

L. Cormier, *La structure des verres étudiée par diffraction des neutrons*, J. Phys. IV, 111, 187-210 (2003).

H. E. Fischer, A. C. Barnes, P. S. Salmon, *Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses*, Reports on Progress in Physics 69, 233-299 (2006).